

jp61008350/pn

L1 ANSWER 4 OF 5 WPINDEX COPYRIGHT 2010 THOMSON REUTERS on STN  
ACCESSION NUMBER: 1986-057890 [198609] WPINDEX  
DOC. NO. CPI: C1986-024420 [199321]  
DOC. NO. NON-CPI: N1986-042183 [199321]  
TITLE: Weathering-resistant laminated vinylidene\* fluoride  
resin  
film - comprises vinylidene\* fluoride film,  
intermediate  
layer of vinylidene\* fluoride and methacrylate\* and  
layer  
of methacrylate\* resin  
DERWENT CLASS: A14; A94; P73  
PATENT ASSIGNEE: (ELED-C) DENKI KAGAKU KOGYO KK  
COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
JP 61008350	A	19860116	(198609)*	JA	6[0]	<-
JP 03080424	B	19911224	(199204)	JA		

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
***JP 61008350 A***		JP 1984-129783	19840623
JP 03080424 B		JP 1984-129783	19840623

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1984-129783 19840623  
INT. PATENT CLASSIF.:  
IPC RECLASSIF.: B32B0015-08 [I,C]; B32B0015-082 [I,A]; B32B0027-30 [I,A];  
B32B0027-30 [I,C]  
JAP. PATENT CLASSIF.:  
MAIN/SEC.: B32B0015-08 102 B; B32B0027-30 A; B32B0027-30 D;  
G03G0015-06 101; G03G0015-08; G03G0015-08 501 B  
FTERM CLASSIF.: 2H073; 2H077; 4F100; 2H073/AA02; 2H073/AA03;  
2H077/AB04;  
2H077/AC04; 2H077/AC05; 2H077/AD06; 2H077/AD13;  
2H077/AD17; 2H077/AD23; 2H077/AD31; 2H077/AD36;  
2H077/AE02; 2H077/AE04; 4F100/AK19.A; 4F100/AK19.B;  
4F100/AK25.B; 4F100/AK25.C; 2H073/BA03; 4F100/BA03;  
4F100/BA07; 4F100/BA10.A; 4F100/BA10.C; 2H073/BA13;  
4F100/BA15; 2H073/BA45; 2H073/CA02; 2H077/DB08;  
2H077/DB14; 2H077/EA14; 2H077/FA13; 2H077/FA22;  
2H077/FA23; 2H077/FA25; 2H077/FA29; 4F100/GA03;  
4F100/GA04; 2H077/GA12; 4F100/GB07; 4F100/GB08;  
4F100/JB07; 4F100/JL06; 4F100/JL09; 4F100/JL11

BASIC ABSTRACT:

JP 61008350 A UPAB: 20050423  
Film comprises (A) layer comprising vinylidene fluoride resin,  
(B)  
intermediate layer comprising 85-25 pts. wt. vinylidene fluoride resin  
and 15-75 pts. wt. methacrylate ester resin and (C) layer comprising  
methacrylate ester resin.  
Vinylidene fluoride resin is homopolymer or copolymer with vinyl

fluoride, tetrafluoroethylene or tri-fluoromonoethylenes.  
Methacrylate resin is methyl methacrylate homopolymer or copolymer with  
butyl or ethyl methacrylate or acrylate ester. When the laminated film  
is used as protective film, 3-100 micron-thick (A) layer, 2-50 micron-  
thick (B) layer and 5-200 micron-thick (C) layer are laminated. At least one  
of (A), (B) or (C) may be blended with  $TiO_2$ , talc,  $CaCO_3$ , carbon black or  
red iron oxide to provide a film with light-blocking activity and/or  
other additives (e.g., UV absorbent).  
USE/ADVANTAGE - The film has high resistance to weathering,  
fouling and solvents. It is useful as surface protecting film for interior or  
exterior building materials and furniture, interior or exterior  
building materials and furniture, interior panel in elevators and vehicles and  
roofing sheet.  
MANUAL CODE: CPI: A04-E10B; A04-F06E; A07-A02B; A12-S06C1; A12-S06D

Your Reference: 2004P20022WOJP (2227)

Our Reference: 212393C

Citation 4:

JP Patent Appl. Publ. No. 61-008350 - 16 January 1986

Application No. 59-129783 - 23 June 1984

Applicant: DENKI KAGAKU KOGYO K.K., Tokyo, JP

Title: VINYLIDENE-FLUORIDE-RESIN-BASED MULTILAYER FILM

Claim:

A vinylidene-fluoride-resin-based multilayer film comprising:  
a layer A made of a vinylidene fluoride resin;  
a layer B made of 85 to 25 parts by weight of a vinylidene fluoride resin and 15 to 75 parts by weight of a methacrylate-based resin; and  
a layer C layer made of a methacrylate-based resin.

[Excerpt of the descriptive part of the specification]

Although the thicknesses of the layer A, the layer B, and the layer C and the total film thickness of the layers are not limited particularly, it is preferable that the layer A is 3 to 100  $\mu$  thick, the layer B is 2 to 50  $\mu$  thick, the layer C is 5 to 200  $\mu$  thick, and the total thickness of the layers is about 10 to about 350  $\mu$  when the film is used as a protective film. However, this does not apply to the usages that require solvent resistance, for example, and the layer A may be several millimeters thick by itself.

.....

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-8350

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 32 B 27/30

識別記号

庁内整理番号

6762-4F

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フッ化ビニリデン樹脂系多層フィルム

⑯ 特 願 昭59-129783

⑰ 出 願 昭59(1984)6月23日

⑱ 発 明 者 柿 山 久 光 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社加工技術研究所内

⑲ 発 明 者 佐 塚 政 太 郎 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社加工技術研究所内

⑳ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

1. 発明の名称

フッ化ビニリデン樹脂系多層フィルム

2. 特許請求の範囲

フッ化ビニリデン樹脂を成分とするA層と、フッ化ビニリデン樹脂85～25重量部とメタクリル酸エステル系樹脂15～75重量部とを成分とするB層、およびメタクリル酸エステル系樹脂を成分とするC層とから構成されたフッ化ビニリデン樹脂系多層フィルム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐候性、耐汚染性及び耐溶剤性に優れ、かつ、プラスチック、ゴムその他の基材との接着性の改良されたフッ化ビニリデン樹脂系複合フィルムに関するものであり、更に詳しくは、フッ化ビニリデン樹脂層と、フッ化ビニリデン樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂との混合物よりなる層、およびメタクリル酸エステル系樹脂層とから構成されたフッ化ビニリデン樹脂系多層フィルム

に関するものである。

(従来の技術)

近年屋内外装用部材の表面保護フィルムとしてポリ塩化ビニル系、ポリメタクリル酸エステル系、およびポリフッ素系フィルム等が各種塗料とともに使用されている。

これら保護フィルムの用途は、壁紙やエレベーター、車輛等の内装用のほか屋根材、壁材、雨どい、ガレージの屋根、サンルーム、農業用資材、看板、標識、ラベル、窓ガラス用等その優れた耐候性等を生かして多岐にわたっている。

ところで前記したる種類の素材をベースとした保護フィルムは、それぞれその価格、特性等によつて、いろいろな用途に使われているが、価格面では前者ほど安価であり、一方特性面では後者ほど耐候性が優れている。

またこれら保護フィルムの貼り合わせの対象基材は、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、FRP等のプラスチック

基材の他、EPDM、CSMその他のゴム基材、アルミニウム箔、銅板等の金属のほか、合板、ガラス等と幅広い。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしこれら3種類の素材フィルムの中で、ポリフッ素系フィルムは、前記耐候性のほか耐汚染性、強度面で他の2者よりもはるかに優れた性能を有する反面、基材との接着性に劣るという欠点を有する。

したがってポリ塩化ビニル系およびポリメタクリル酸エステル系フィルムでは用途によつて熱接着方式を採用しているのに対して、ポリフッ素系フィルムではすべて接着剤を使用した接着方式となり、この点でも價格的に高価となり、そのすぐれた耐候性や耐汚染性を十分生かしきれず、この熱接着性の付与の改良が強く要望されているのが現状である。

本発明は、フッ化ビニリデン樹脂からなるフィルムの接着性を改良したものであり、フッ化ビニリデン樹脂層と、フッ化ビニリデン樹脂とメタク

リル酸エステル系樹脂との混合物よりなる層、およびメタクリル酸エステル系樹脂層とから構成された多層フィルムを用いる事により、耐候性、耐汚染性及び耐溶剤性に優れ、被接着基材との接着性も良好なフッ化ビニリデン樹脂系多層フィルムを提供するものである。

(問題を解決するための手段)

本発明は、フッ化ビニリデン樹脂を成分とするA層と、フッ化ビニリデン樹脂85～25重量部とメタクリル酸エステル系樹脂15～75重量部とを成分とするB層、およびメタクリル酸エステル系樹脂を成分とするC層とから構成されたことを特徴とするフッ化ビニリデン樹脂系多層フィルムである。

本発明で使用するフッ化ビニリデン樹脂とは、フッ化ビニリデンのホモポリマー、又はフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合可能な単量体としては、例えばフッ化ビニル、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレンなどがある。

次にメタクリル酸エステル系樹脂とは、メタクリル酸メチルのホモポリマーの他メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合可能な単量体としては、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸エチルの他アクリル酸エステル類等がある。

次にフッ化ビニリデン樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂との混合物を成分とするB層(以下B層という)に使用する原料としては、上記フッ化ビニリデン樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂を一定比率でブレンドしたもの、又は更にそのブレンドしたものをあらかじめ、押出成形機等を使用して溶融ペレット化したものを用いる事ができる。

そして、このB層に使用するフッ化ビニリデン樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂の混合比は、85～25重量部/15～75重量部であり、<sup>15</sup>フッ化ビニリデン樹脂が85重量部を超えると、メタクリル酸エステル系樹脂を成分とするC層(以下C層という)との接着性が不十分となり、一方逆にフッ化ビニリデン樹脂が25重量部未満

になると、フッ化ビニリデン樹脂を成分とするA層(以下A層という)との接着性が不十分となるためである。

なおA層、B層、C層および層全体のフィルム厚さは、特に規定されないが、保護フィルムとして使用する場合には、A層は3～100μ、B層は2～50μ、C層は5～200μ層全体としては10～350μ程度が好ましい。しかし耐溶剤性を必要とする用途等では、この限りではなくA層の厚さだけで、数mmでも使用できる。

一方A層、B層およびC層の少なくとも一層に遮光性を付与し基材の耐候性を向上させる目的で使用することも可能でその場合の遮光性付与の方法は、少なくとも一層に酸化チタン、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラック、ベンガラその他調合された無機顔料を含む充填剤、着色剤を練り込む事により達成出来る。

また透明フィルムの状態で基材の耐候性をさらに向上(特に紫外線の遮断が目的)させる方法としては、A層、B層およびC層の少なくとも一層

にベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸誘導体等の紫外線吸収剤を練り込む方法が採用される。この際ラジカル捕捉剤や酸化防止剤を併用すると更に効果がある。

次に製造方法について述べる。本発明による多層フィルムは、3層より構成され、溶融押出成形法により製造される。

溶融押出成形には、一般の単軸押出機のほか2軸押出機も使用されるが、複数の層を一体に結合する方法としては次の方法がある。

まず複数の押出成形機を利用して樹脂を溶融状態で接着せしめて多層とするT-ダイ使用共押出成形法には、マルチマニホールドダイと称し、複数の樹脂層をシートの状態にした後接触接着する方法と、フィードプロックダイと称し、複数の樹脂を接着後シート状に拡げる方法とがある。またインフレーション成形法と称し、丸型ダイを使用する方法でも多層フィルムが成形出来る。

次に押出ラミネート法と称し、一体に結合すべき層のうち、一方の層をあらかじめフィルム状に

成形しておき、他層を押出成形しながら熱もしくは接着剤（一般には前もって接着剤を塗布しておく）で圧着結合する方法も採用出来る。

なお両層ともあらかじめフィルム状に成形したのち、熱もしくは接着剤を使用して一体化する方法もあるが、工程、コスト上先の方法に較べて不利であり、また薄いフィルムの場合接着が技術的にもむずかしい。

次に、A層、B層またはC層の少なくとも一層に遮光性を付与するためには、2〜30重量%程度の顔料の添加が必要であり、押出機等を使用して樹脂と顔料を溶融混練する方法でもよいが、一般には顔料の分散が十分でなく、高速回転かつ高せん断混練機例えば神戸製鋼所のFCM型混練機を使用すると顔料の分散が非常によくなり、表面状態の優れた遮光層用の原料を提供する事が出来る。（実施例）

なおこれからフッ化ビニリデン樹脂をPVDF、メタクリル酸メチル樹脂をPMMAと略して説明する。

フッ化ビニリデン系樹脂は、ペンウオルト社製、商品名カイナー740（以下K-740と略す）、一方メタクリル酸エステル系樹脂は、三菱レイヨン（株）社製、商品名アクリペットMD（PMMAで以下MDと略す）および同社製、商品名ハイペットHBE（アクリル系ゴムを含むメタクリル酸メチル樹脂で以下HBEと略す）を使用した。またB層に使用するPVDF/PMMA一定比率混合品は、K-740とMDまたはHBEを一定比率でブレンド後、30mmφ異方向回転2軸押出機で溶融、再ペレット化して用いた。

#### 実施例1

A層用原料としてK-740を、B層用原料としてK-740とMDより得たPVDF/PMMA=80/20品を、一方C層用原料としてHBEを用い、40mmφ押出機3台およびフィードプロックダイ、更に幅450mmスリット幅0.3mmのコートハンガータイプT-ダイを使用して3層共押出成形を行なった。なおT-ダイに最も接近する引取ロールは水冷した。

得られた3層フィルムの厚さは、24μであり、各押出機の押出量比より計算すると、各層の厚さはそれぞれA層10μ、B層6μ、C層8μであった。また、この3層フィルムの特性を評価した結果、第1表に示すように耐候性、耐汚染性、耐溶剤性に優れ、かつ熱接着性にも優れていた。

#### 実施例2

A層用原料は、K-740、B層用原料は、K-740とMDより得たPVDF/PMMA=50/50品を、一方C層用原料にMDを用い、実施例1の設備を使用して同様に3層フィルムの共押出成形を行なった。

得られた3層フィルムの構成および特性を第1表に示す。

#### 実施例3

A層用原料はK-740、B層用原料はK-740とMDより得たPVDF/PMMA=30/70品を、一方C層原料にHBEを用い実施例1の設備を用いて同様に3層共押出成形を行なった。

得られた3層フィルムの構成および特性を第1

表に示す。

#### 実施例 4

A層用原料はK-740、B層用原料は、K-740とHBEより得たPVDF/ゴム入りPMMA=60/40品を、一方C層用原料として、MD100重量部に酸化チタン20重量部をあらかじめ溶解混練しておいた遮光性M.Dを用い、実施例1の設備を用いて、同様に3層共押出成形を行なった。

得られた3層フィルムの構成および特性を第1表に示す。

#### 比較例 1

K-740とMDより得たPVDF/PMMA=50/50品を用い、65mmφ押出機、幅330mm、スリット0.5mmのTダイを使用して単層フィルムを成形した。得られたフィルムの特性を第2表に示す。

#### 比較例 2

K-740とMDより得たPVDF/PMMA=70/30品を用い、比較例1と同じ設備で単層フィルムを成形した。フィルムの特性を第2表に示す。

#### 比較例 3～4

市販品メタクリル酸エステル系樹脂フィルムおよび市販フッ素系樹脂フィルムの特性を評価した。結果を第2表に示す。

第1表

			実 施 例			
			1	2	3	4
構 成	A 層	PVDF	100	100	100	100
		厚さ ( μ )	10	18	15	45
	B 層	PVDF/PMMA	80/20	50/50	30/70	60/40
		厚さ ( μ )	6	15	11	23
	C 層	PMMA	100	100	100	100
		酸化チタン	-	-	-	20
耐 候 性 (黄変指数)		厚さ ( μ )	8	24	16	78
		5 0 0時間	1	1	1	-
		1 0 0 0時間	1	1	1	-
耐 汚 染 性 ( A 層 )		1 5 0 0 #	1	1	1	-
		水性インキ	1	1	1	1
耐 溶 剤 性 ( A 層 )		油性インキ	1	1	1	1
		塩酸36%	○	○	○	○
		アンモニア25%	○	○	○	○
		エタノール	○	○	○	○
		トルエン	○	○	○	○
熱 接 着 性 ( C 層 ) (g/25mm)	ロール 温 度	ガソリン	○	○	○	○
		150℃	1000<	1000<	1000<	1000<
		160 #	#	#	#	#
		170 #	#	#	#	#

第 2 表

			比 較 例			
			1	2	3	4
構 成	PVDF/PMMA		50/50	70/30	市 販 メタクリル酸 エステル系樹 脂フィルム	市 販 フッ素系樹脂 フィルム
	厚さ (μ)		45	26	50	25
耐 候 性 (黄変指数)	500 時間		1	1	1	1
	1000 時間		1	1	1	1
	1500 時間		1	1	1	1
耐 汚 染 性	水性 インキ		2	1	4	2
	油性 インキ		3	2	5	2
耐 溶 剤 性	塩酸 36%		○	○	○	○
	アンモニア 25%		○	○	○	○
	エタノール		○	○	△~×	○
	トルエン		⊗	○	×	○
	ガソリン		○	○	△	○
熱 接 着 性 (g/25mm)	ローラー 温 度	150°C	900	50>	1000<	50>
		160°	1000<	180	#	#
		170°	#	440	#	#

第 1 表および第 2 表の特性測定は、次の通りに行なった。

- (1) フィルム厚さ：1/1000mm 目盛のピーコック厚さ計を使用して測定。なお 3 層のうちの A、B および C 層の各厚さは各押出機の押出量比より計算した。

- (2) 耐 候 性 (1) 耐 候 促 進 試 験 JISA - 1 4 1 5  
(2) 黄 色 度 測 定 JISK - 7 1 0 3  
黄変指数 = 暴露後の黄色度 / 初期黄色度

- (3) 耐 汚 染 性 (A 層 側)

#### 1. 試験方法

- 1 各フィルムに約 1 cm<sup>2</sup> 程度マジックでマークする
- 2 乾燥後ガーゼで 30 回こすり落とす
- 3 残ったインキを肉眼で評価する

#### 2. 評価基準

- 1：完全に落ちる
- 2：落ちるがこすつたあとが薄く残る
- 3：# # 濃く残る

- 4：一部落ちるが残るところもある（落ちたところもあとが残る）

- 5：ほとんど落ちない

- (4) 耐 溶 剤 性 (A 層 側 の み を 浸 漬)

1. 試験方法：室温にて各溶剤に 2 日間浸漬後肉眼で評価した。

2. 評価基準
- ：変化なし
  - ⊗：わずかながらフィルム収縮
  - △：フィルム収縮
  - △~×：フィルム収縮・膨潤
  - ×：フィルム溶解

- (5) 熱 接 着 性 (B 層 側)

1. 試験方法 ① 基材：テーブルクロス用軟質塩ビシート 200μ

- ② 接着ローラーと条件 鏡面 / シリコンゴム 100φ × 350mm  
速度 1m / 分

2. 評価方法 25mm 幅横層シートを 20mm / 分の速度で 180° 剝離して強度測定



## (発明の効果)

本発明のフッ化ビニリデン樹脂層、フッ化ビニリデン樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂との混合物よりなる層、およびメタクリル酸エステル系樹脂から構成されるフッ化ビニリデン樹脂系多層フィルムは、高い強・伸度を有し、かつフッ化ビニリデン樹脂の特性である優れた長期耐候性を有するばかりでなく、水性、油性インキ類や塵埃が付着しても簡単に除去できる耐汚染性や耐溶剤性にも優れている。一方接着層は、メタクリル酸エステル系樹脂より構成されているので、接着剤を使用する方法は云うまでもなく熱を使用する接着性にも優れており、このためエレベーターや車輛等の内装用のほか屋根材や壁材等の用途に適用する事が出来る。

特許出願人 電気化学工業株式会社